

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
事項と同一であることを証明する。

is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
Office.

年 月 日

of Application:

1991年 2月 5日

願 番 号

tion Number:

平成 3年特許願第036775号

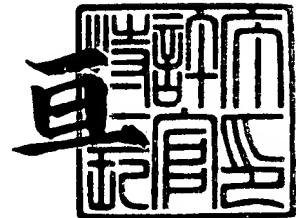
願 人
it (s):

松下電器産業株式会社

1992年 2月28日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

深 沢



出証平 03-118778

【書類名】 特許願
【整理番号】 IK91034
【提出日】 平成 3年 2月 5日
【あて先】 特許庁長官 植松 敏 殿
【国際特許分類】 B32B 7/00
【発明の名称】 撥水撥油性被膜及びその製造方法
【請求項の数】 10
【発明者】
【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地松下電器産業株式会社
社内
【氏名】 小川 一文
【特許出願人】
【識別番号】 000005821
【郵便番号】 571
【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地
【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社
【代表者】 谷井 昭雄
【代理人】
【識別番号】 100095555
【郵便番号】 530
【住所又は居所】 大阪市北区西天満 4 丁目 9 番 2 号西天満ビル 2 1 0 号
【弁理士】
【氏名又は名称】 池内 寛幸
【電話番号】 06-361-9334
【代理人】
【識別番号】 100076576
【郵便番号】 530
【住所又は居所】 大阪市北区西天満 4 丁目 9 番 2 号西天満ビル 2 1 0 号
【弁理士】

【氏名又は名称】 佐藤 公博

【電話番号】 06-361-9334

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願日】 平成 3年 1月23日

【整理番号】 IK90275

【手数料の表示】

【納付方法】 予納

【予納台帳番号】 012162

【納付金額】 14,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9003743

【書類名】 明細書

【発明の名称】 撥水撥油性被膜及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材の表面に形成された撥水撥油性被膜であって、前記基板の表面は粗面化されており、その表面に、少なくともシロキサン結合を介してフッ素を含む化学吸着単分子膜が形成されていることを特徴とする撥水撥油性被膜。

【請求項2】 基材の表面に形成した撥水撥油性被膜であって、微粒子及び／又はシリケートガラスを混合し塗布したサブミクロン乃至ミクロンオーダーの凸凹な層と、フロロカーボン基およびシロキサン基を含むポリマー膜層または化学吸着単分子膜層とで形成され、前記凸凹な層と単分子膜層とがシロキサン結合によって結合されていることを特徴とする撥水撥油性被膜。

【請求項3】 基材が、ガラス、セラミック、金属、プラスチックのいずれかを含む請求項1または2記載の撥水撥油性被膜。

【請求項4】 基材表面に凸凹を作成する工程と、フロロカーボン基及びクロロシラン基を含む物質を混合した非水系の溶媒を塗布する工程、またはフロロカーボン基及びアルコキシシラン基を含む物質を混合した溶媒を塗布する工程を含むことを特徴とする撥水撥油性被膜の製造方法。

【請求項5】 基材の表面に凸凹を作成する工程と、クロロシラン基を複数個含む物質を混ぜた非水系溶媒に接触させて前記基材表面の水酸基と前記クロロシラン基を複数個含む物質のクロロシラン基とを反応させて前記物質を前記基材表面に析出させる工程と、非水系有機溶媒を用い前記基材上に残った余分なクロロシラン基を物質を洗浄除去した後、水と反応させて、前記基材上にシラノール基を複数個含む物質よりなる単分子膜を形成する工程と、一端にクロロシラン基（ $\text{SiCl}_n\text{X}_{3-n}$ 基、 $n=1, 2, 3$ 、 X は官能基）を有し他の一端に直鎖状フッ化炭素基を含むクロロシラン系界面活性剤を基材表面に化学吸着し単分子吸着膜を累積する工程とを含むことを特徴とする撥水撥油性被膜の製造方法。

【請求項6】 表面に凸凹を作成する手段が、微粒子及びシリケートガラス

を混合し基材表面に塗布した後基材諸とも加熱ベーキングを行なう方法、電解エッチング法、化学エッチング法、サンドブラスト法、スパッタリング法、またはラビング法から選ばれる少なくとも一種の方法である請求項4または5記載の撥水撥油性被膜の製造方法。

【請求項7】 基材表面に凸凹を作成する工程と、一端にクロロシラン基（ $\text{SiCl}_n\text{X}_{3-n}$ 基、 $n=1, 2, 3$ 、 X は官能基）を有するフロロカーボン系直鎖分子からなるフロロシラン系界面活性剤を用いて基板上に化学吸着膜を形成する工程とを含む請求項4または5記載の撥水撥油性被膜の製造方法。

【請求項8】 フロロカーボン基及びクロロシラン基を含む物質として、 $\text{CF}_3 - (\text{CF}_2)_n - \text{R} - \text{SiX}_p\text{Cl}_{3-p}$ （ n は0または整数、 R はアルキル基、エチレン基、アセチレン基、または Si 、酸素原子を含む置換基、 X は H またはアルキル基、シクロアルキル基、アリル基またはこれらの誘導体から選ばれる置換基、 p は0, 1または2）を用いる請求項4または5記載の撥水撥油性被膜の製造方法。

【請求項9】 フロロカーボン基及びアルコキシシラン基を含む物質として、 $\text{CF}_3 - (\text{CF}_2)_n - \text{R} - \text{SiY}_q(\text{OA})_{3-q}$ （ n は0または整数、 R はアルキル基、エチレン基、アセチレン基、または Si 、酸素原子を含む置換基、 X は H またはアルキル基、シクロアルキル基、アリル基またはこれらの誘導体から選ばれる置換基、 OA はアルコキシ基（ただし、 A は H またはアルキル基）、 q は0, 1または2）を用いる請求項4または5記載の撥水撥油性被膜の製造方法。

【請求項10】 クロロシリル基を複数個含む物質として、 SiCl_4 、 SiHCl_3 、 SiH_2Cl_2 、または $\text{Cl} - (\text{SiCl}_2\text{O})_n - \text{SiCl}_3$ （ n は整数）を用いる請求項9記載の撥水撥油性被膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、撥水撥油性被膜のおよびその製造方法に関するものである。さらに詳しくは、基材表面または基材表面のアンダーコート層を凸凹に粗面化処理した

上に撥水撥油性被膜を設ける発明に関する。

【0002】

【従来の技術】

建物や電化製品、乗り物、産業機器、鏡、眼鏡レンズ等には、耐熱性、耐候性、耐摩耗性などの超薄膜コーティングが要求されている。

【0003】

従来より撥水撥油を目的とした広く用いられているコーティング膜の製造方法は、一般に、A1（アルミ）基材などの表面をサンドブラシ、ワイヤブラシや化学エッチング等で荒し、さらにプライマー等を塗布した後、ポリ4フッ化エチレン等のフロロカーボン系微粉末をエタノール等に懸濁させた塗料を塗布し乾燥後、400℃程度で1時間程度ベーキング（焼き付け処理）をおこない、基材表面にフロロカーボン系ポリマーを焼き付ける方法が用いられてきた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、この方法では製造が容易である反面、ポリマーと基材は単にアンカー効果でのみ接着されているに過ぎないため、基材との密着性に限界があり、また、コーティング膜表面は400℃の高温ベーキングをおこなうため表面が平坦化されて良好な撥水撥油面が得られなかった。従って、電化製品や自動車、産業機器等の撥水撥油性のコーティング膜を必要とする機器の製造方法としては不十分であった。

【0005】

以上述べてきた従来法の欠点に鑑み、本発明の目的は、基材と密着性よく且つピンホール無く、しかも表面に凸凹があり撥水撥油性が優れたフッ素系コーティング膜の作成方法を提供し、建物や電化製品、乗り物、産業機器等の撥水撥油性に優れた耐熱性、耐候性、耐摩耗性コーティングを必要とする機器の性能を向上させることにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

前記目的を達成するため、本発明の撥水撥油性被膜は、基材の表面に形成され

た撥水撥油性被膜であって、前記基板の表面は粗面化されており、その表面に、少なくともシロキサン結合を介してフッ素を含む化学吸着単分子膜が形成されていることを特徴とする。

【0007】

また本発明の別の撥水撥油性被膜は、基材の表面に形成した撥水撥油性被膜であって、微粒子及び／又はシリケートガラスを混合し塗布したサブミクロン乃至ミクロンオーダの凸凹な層と、フロロカーボン基およびシロキサン基を含むポリマー膜層または化学吸着単分子膜層とで形成され、前記凸凹な層と単分子膜層とがシロキサン結合によって結合されていることを特徴とする。

【0008】

前記本発明の構成においては、基材が、ガラス、セラミック、金属、プラスチックのいずれかを好ましいものとして挙げることができる。

【0009】

次に本発明の第1番目の製造方法は、基材表面に凸凹を作成する工程と、フロロカーボン基及びクロロシラン基を含む物質を混合した非水系の溶媒を塗布する工程、またはフロロカーボン基及びアルコキシシラン基を含む物質を混合した溶媒を塗布する工程と、加熱処理を行なう工程を含むことを特徴とする。

【0010】

次に本発明の第2番目の製造方法は、基材の表面に凸凹を作成する工程と、クロロシリル基を複数個含む物質を混ぜた非水系溶媒に接触させて前記基材表面の水酸基と前記クロロシリル基を複数個含む物質のクロロシリル基とを反応させて前記物質を前記基材表面に析出させる工程と、非水系有機溶媒を用い前記基材上に残った余分なクロロシリル基を物質を洗浄除去した後、水と反応させて、前記基材上にシラノール基を複数個含む物質よりなる単分子膜を形成する工程と、一端にクロロシラン基 ($\text{SiCl}_n\text{X}_{3-n}$ 基、 $n=1, 2, 3$ 、Xは官能基) を有し他の一端に直鎖状フッ化炭素基を含むクロロシラン系界面活性剤を基材表面に化学吸着し単分子吸着膜を累積する工程とを含むことを特徴とする。

【0011】

前記本発明の第1または2番目の製造方法においては、表面に凸凹を作成する

手段が、微粒子及びシリケートガラスを混合し基材表面に塗布した後基材諸とも加熱ベーキングを行なう方法、電解エッチング法、化学エッチング法、サンドブラスト法、スパッタリング法、またはラビング法から選ばれる少なくとも一種の方法であることが好ましい。

【0012】

また前記本発明の第1または2番目の製造方法においては、基材表面に凸凹を作成する工程と、一端にクロロシラン基 ($\text{SiCl}_n \text{X}_{3-n}$ 基、 $n=1, 2, 3$ 、 X は官能基) を有するフロロカーボン系直鎖分子からなるフロロシラン系界面活性剤を用いて基板上に化学吸着膜を形成する工程とを含むことが好ましい。

【0013】

また前記本発明の第1または2番目の製造方法においては、フロロカーボン基及びクロロシラン基を含む物質として、 $\text{CF}_3 - (\text{CF}_2)_n - \text{R} - \text{SiX}_p \text{Cl}_{3-p}$ (n は0または整数、 R はアルキル基、エチレン基、アセチレン基、または Si 、酸素原子を含む置換基、 X は H またはアルキル基、シクロアルキル基、アリル基またはこれらの誘導体から選ばれる置換基、 p は0, 1または2) を用いることが好ましい。

【0014】

また前記本発明の第1または2番目の製造方法においては、フロロカーボン基及びアルコキシシラン基を含む物質として、 $\text{CF}_3 - (\text{CF}_2)_n - \text{R} - \text{SiY}_q (\text{OA})_{3-q}$ (n は0または整数、 R はアルキル基、エチレン基、アセチレン基、または Si 、酸素原子を含む置換基、 X は H またはアルキル基、シクロアルキル基、アリル基またはこれらの誘導体から選ばれる置換基、 OA はアルコキシ基 (ただし、 A は H またはアルキル基)、 q は0, 1または2) を用いることが好ましい。

【0015】

さらに前記製造方法においては、クロロシリル基を複数個含む物質として、 SiCl_4 、 SiHCl_3 、 SiH_2Cl_2 、または $\text{Cl} - (\text{SiCl}_2\text{O})_n - \text{SiCl}_3$ (n は整数) を用いることが好ましい。

【0016】

【作用】

前記本発明の構成によれば、粗面化处理された基材の表面に、少なくともシロキサン結合を介してフッ素を含む化学吸着単分子膜が形成されているので、基材と密着性よく且つピンホール無く、しかも表面に凸凹があり撥水撥油性、耐熱性、耐候性、耐摩耗性等が優れたフッ素系コーティング膜とすることができる。

【0017】

また、本発明においては、予めフロロカーボン系コーティング膜形成用基材表面に、ガラス微粒子及びシリケートガラスを混合塗布後ベーキングして表面がサブミクロン乃至ミクロンオーダで凸凹のガラス被膜を作成したり、基材そのものをエッチングやサンドブラスト処理して粗面加工する工程を含めることにより、後工程で作成されたフロロカーボン系コーティング膜の表面に微細な凸凹を形成できる作用がある。従って、表面に任意の凸凹のあるきわめて撥水撥油性の優れたフロロカーボン系コーティング膜を形成できる。

【0018】

なお、このときフロロカーボン基を有するポリマーは—O—を介して基材と化学結合されているため、極めて密着性が優れている。

【0019】

また微粒子を塗布する方法においては、表面の凸凹の荒さは、シリケートガラスに添加する微粒子の直径と添加量で制御できる。

【0020】

さらにまた、表面に凸凹を作成する工程の後、クロロシリル基を複数個含む物質を混ぜた非水系溶媒に接触させて前記基材表面の水酸基と前記クロロシリル基を複数個含む物質のクロロシリル基とを反応させて前記物質を前記基材表面に析出させる工程と、非水系有機溶媒を用い前記基材上に残った余分なクロロシリル基を複数個含む物質を洗浄除去した後水と反応させる工程を挿入し、前記基材上にシラノール基を複数個含む物質よりなる単分子膜を形成する工程と、一端にクロロシラン基 ($\text{SiCl}_n\text{X}_{3-n}$ 基、 $n=1, 2, 3$ 、Xは官能基) を有し他の一端に直鎖状フッ化炭素基を含むクロロシラン系界面活性剤を基材表面に化学吸着し単分子吸着膜を累積する工程を行なえば、より分子吸着密度の大きなフッ化

炭素系化学吸着単分子膜を作製できる作用がある。

【0021】

また、フロロカーボン基及びクロロシラン基を含む物質としては、 $\text{CF}_3 - (\text{CF}_2)_n - \text{R} - \text{SiX}_p \text{Cl}_{3-p}$ 、さらにフロロカーボン基及びアルコキシシラン基を含む物質としては、 $\text{CF}_3 - (\text{CF}_2)_n - \text{R} - \text{SiY}_q (\text{OA})_{3-q}$ を用いることが可能である。

【0022】

さらに、形成されたフロロカーボン系ポリマー膜の硬度を調節するためには、フロロカーボン基及びクロロシラン基を含む物質を混ぜた非水系の溶媒の場合は、前記物質の架橋剤として $\text{SiX}_s \text{Cl}_{4-s}$ （XはHまたはアルキル基などの置換基、sは0または1または2）を添加して用い、フロロカーボン基及びアルコキシシラン基を含む物質を混ぜた溶媒の場合は、架橋剤として $\text{SiY}_t (\text{OA})_{4-t}$ （Yはアルキル基などの置換基、OAはアルコキシ基、（ただし、AはHまたはアルキル基）tは0または1または2）を用いることで、作成されたフロロカーボン系ポリマー膜内の3次元架橋密度が調整でき、表面に任意の凸凹のあるフロロカーボン系ポリマー膜の硬度を制御できる作用がある。

【0023】

【実施例】

本発明が適用できる基材としては、ガラス、セラミック、金属、プラスチック様々なものがあるが、以下一例を挙げて説明する。なお以下の実施例においては、単に％としているのは、重量％を意味する。

【0024】

実施例1

たとえば、図1に示すように、親水性基材1〔ガラス等のセラミックス、AlやCu等の金属、表面を親水化したプラスチック基板（プラスチックの様な表面に酸化膜を持たない物質であれば、予め表面を酸素を含むプラズマ雰囲気中で、例えば100Wで20分処理して親水性化、すなわち表面に水酸基を導入しておけばよい。）〕の表面に直径が1乃至20ミクロン（好ましくは10ミクロン程度）のシリカ微粒子2（例えば、旭硝子社製のマイクロシェヤージェルDF10-

60Aまたは120A等)及びシリケートガラス(例えば、信越化学工業社製のハードコーティング剤KP-1100Aまたは1100Bや東京応化工業社製のSi-80000等)を1:1程度の濃度で混合しキャスト法で塗布した後、500℃、30分加熱処理したりプラズマアッシング(300W、20分程度)を行なうと、表面にミクロンオーダーの凸凹のあるガラス層3が形成できる。次に、フロロカーボン基及びクロロシラン基を含む物質を混ぜた非水系の溶媒(例えば、 $\text{CF}_3 - (\text{CF}_2)_n - \text{R} - \text{SiX}_p \text{Cl}_{3-p}$ (n、R、X、pは前記したとおり)を数パーセントの濃度でノルマルヘキサデカン90%クロロホルム10%の溶媒に溶解したものを塗布し、水分を含む雰囲気中で200℃30分程度ベーキングを行なうと、ガラス層3の表面は-OH基が露出しているため、フッ素を含むクロロシラン系界面活性剤のクロロシリル基と-OH基が脱塩酸反応して表面に $\cdots \text{Si}(\text{O}-)_3$ の結合が生成され、表面にミクロンオーダーの凸凹のあるガラス層表面にフッ素を含むシロキサンフロロカーボン系ポリマー膜4が化学結合した状態で凸凹に形成される(図5)。

【0025】

例えば、ガラス基材表面に、微粒子として直径が約10ミクロンのDF10-60A、シリケートガラスとしてKP-1100Aを用いディップコートし350℃で熱処理(ベーキング)したら、表面に10ミクロン(μm)程度の凸凹のあるガラス層が得られた。さらにその後、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_{15}\text{SiCl}_3$ を用い、1重量%程度の濃度で溶かした80%n-ヘキサデカン、12%四塩化炭素、8%クロロホルム溶液を調整し、前記表面にSiOH結合を数多く持つポリシロキサン塗膜の形成された基板表面に塗布し、水分を含む雰囲気中で200℃30分程度ベーキングを行なうと、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{O}-)_3$ の結合が生成され、10ミクロン程度の凸凹を持つ1~5ミクロン厚さのフロロカーボン系コーティング膜4が製造できた(図4)。なお、この塗膜は碁番目試験を行なっても殆ど剥離することがなかった。

【0026】

このときまた、フロロカーボン基及びクロロシラン基を含む物質を混ぜた非水系の溶媒中に前記物質の架橋剤として $\text{SiX}_s\text{Cl}_{4-s}$ (XはHまたはアルキル

基などの置換基、 s は0または1または2)を添加(例えば、 SiCl_4 を3重量パーセント)しておけば、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{O}-)_3$ の結合が $-\text{Si}(\text{O}-)_3$ の結合を介して3次元的に架橋されて、 SiCl_4 を添加してない場合に比べ約2倍の硬度のフロロカーボン系コーティング膜が製造できた。

【0027】

ちなみに、このようにして作成された表面に10ミクロン(μm)程度の凹凸があるフロロカーボン系コーティング膜の水に対する濡れ角度はおよそ130～140度であった。

【0028】

実施例2

実施例1と同様に、図1に示したように基材上に表面が凸凹なガラス層を形成した後、フロロカーボン基及びアルコキシシラン基を含む物質を混ぜたアルコール溶媒(例えば、 $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_n-\text{R}-\text{SiY}_q(\text{OA})_{3-q}$ (n は0または整数、 R はアルキル基エチレン基、アセチレン基、 Si または酸素原子を含む置換基、 Y は H またはアルキル基などの置換基、 OA はアルコキシ基(ただし、 A は H またはアルキル基)、 q は0または1または2)を数パーセントの濃度でメタノールに溶解したもの)を塗布し、200℃30分程度ベーキングを行なうとガラス層3は表面に $-\text{OH}$ 基が露出しているため、フッ素を含むアルコキシシラン系界面活性剤のアルコキシ基と $-\text{OH}$ 基が脱アルコール反応して表面に $-\text{Si}(\text{O}-)_3$ の結合が生成され、凸凹なガラス層表面にフッ素を含むシロキサンフロロカーボン系ポリマー膜が実施例1と同様に形成される。

【0029】

例えば、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ を用い、1%程度の濃度で溶かしたエタノール溶液を調整し、前記表面に SiOH 結合を数多く持つポリシロキサン塗膜の形成された基板表面に塗布し、200℃、30分程度ベーキングを行なうと、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{O}-)_3$ の結合が生成され、10ミクロン程度の凸凹のある1～5ミクロン厚さのフロロカーボン系ポリマー膜が製造できた(図2)。なお、この塗膜は碁番目試験を行なっても殆ど

剥離することがなかった。

【0030】

またこのときフロロカーボン基及びアルコキシシラン基を含む物質を混ぜた溶媒中に前記物質の架橋剤として $\text{Si Y}_t (\text{OA})_{4-t}$ (Yはアルキル基などの置換基、OAはアルコキシ基、(ただし、AはHまたはアルキル基) tは0または1または2) を添加(例えば、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ を5重量パーセント) しておけば、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{O}-)_3$ の結合が、 $-\text{Si}(\text{O}-)_3$ の結合を介して3次元的に架橋されて、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ を添加してない場合に比べ約2～2.5倍の硬度のフロロカーボン系ポリマー膜が製造できた。

【0031】

ちなみに、このようにして作成された表面に10ミクロン程度の凹凸があるフロロカーボン系ポリマー膜に水滴5を滴下した場合、水滴は突起部でのみフロロカーボン系ポリマー膜と接触するので、図3に示した如く極めて撥水性が高く、水に対する濡れ角度はおよそ135～140度であった。

【0032】

このときまた、フロロカーボン基及びアルコキシシラン基を含む物質を混ぜた溶媒中に前記物質の架橋剤として $\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ を10重量パーセント添加しておいた場合、約4倍の硬度のフロロカーボン系ポリマー膜が製造できた。

【0033】

また、同様のコーティングをフロロカーボン系ポリマー(ポリ4フッ化エチレン)の微粒子をさらに20%分散添加したフロロカーボン基及びアルコキシシラン基を含む物質を混ぜた非水系の溶媒を用いて行なった場合、硬度は従来並となったが従来に比べて極めて密着性が優れた撥水撥油性の高いフロロカーボン系ポリマー膜が製造できた。

【0034】

さらにまた、上記実施例では試薬として $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ を用いたが、アルキル鎖部分にエチレン基やアセチレン基を付加したり組み込んで置けば、塗膜形成後5メガラド程度の電子線照射で架橋できるのでさらに10倍程度の硬

度の塗膜も容易に得られる。

【0035】

またフロロカーボン系界面活性剤として上記のもの以外にも、 $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{F}(\text{CF}_2)_8(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_9\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 等が利用できる。

【0036】

実施例3

実施例1と同様に、図1に示したようにガラス基体上に表面が凸凹なガラス層を形成した後、フロロカーボン基及びクロロシラン基を含む物質を混ぜた非水系の溶媒、例えば、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ を用い、1%程度の濃度で溶かした80% n-ヘキサデカン、12%四塩化炭素、8%クロロホルム溶液を調整し、前記表面に SiOH 結合を数多く持つ単分子膜の形成された基板を30分程度浸漬すると、基板表面に $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{O}-)_3$ の結合が生成され、フッ素を含む撥水撥油膜4（化学吸着単分子膜）がガラス層と化学結合した状態で凸凹に形成できた（図4）。なお、この撥水撥油膜4（単分子膜）は碁番目試験を行なっても全く剥離することがなかった。また、この場合、フロロカーボン基は配向した状態で表面に形成されるため、表面エネルギーが極めて低く、水に対する濡れ角度は135～145度であった。

【0037】

さらにまた、上記実施例では、フロロカーボン系界面活性剤として $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ を用いたが、アルキル鎖部分にエチレン基やアセチレン基を付加したり組み込んでおけば、単分子膜形成後5メガラド程度の電子線照射で架橋できるのでさらに硬度を向上させることも可能である。

【0038】

なお、フロロカーボン系界面活性剤として上記のもの以外にも $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_{15}\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_{15}\text{SiCl}_3$ 、 $\text{F}(\text{CF}_2)_8(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_9\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_{15}\text{SiCl}_3$ 等が利用できる。

【0039】

実施例4

まず、加工の終了したガラス板を用意し、有機溶媒で洗浄した後、表面をサンドブラスト法を用いて粗面処理して表面にサブミクロン（0.1乃至1.0）オーダーの凸凹、例えば0.4乃至0.9ミクロン程度凸凹を形成する。なお、この方法以外にフッ酸を用いた化学エッチング法やサンドペーパーによるラビング法が利用できる。次に、フッ化炭素基及びクロロシラン基を含む物質を混ぜた非水系の溶媒、例えば、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ を用い、1%程度の濃度で溶かした80%*n*-ヘキサデカン（トルエン、キシレン、ジシクロヘキシルでもよい）、12%四塩化炭素、8%クロロホルム溶液を調整し、前記ガラス板を2時間程度浸漬すると、ガラス板の表面は自然酸化膜が形成されており、その酸化膜表面には水酸基が多数含まれているので、フッ化炭素基及びクロロシラン基を含む物質の SiCl 基と前記水酸基が反応し脱塩酸反応が生じガラス表面全面に亘り、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{O}-)_3$ の結合が生成され、フッ素を含む単分子膜がガラス板の表面と化学結合した状態でおおよそ15オングストロームの膜厚で形成できた。なお、単分子膜はきわめて強固に化学結合しているので全く剥離することがなかった。なお、ガラス板の材質が、アクリル樹脂やポリカーボネート樹脂等のプラスチックの場合には、粗面化処理後、表面をプラズマ処理（300W、10分程度）して表面を酸化し親水性とすること、および吸着液をフレオン溶剤に換えることで同様の技術を用いることが可能であった。

【0040】

このガラス板を用い実使用を試みたが、処理しないものに比べ汚物の付着を大幅に低減できた、また、たとえ付着した場合にもブラシでこする程度で簡単に除去できた。このとき、傷は全く付かなかった。また、油脂分汚れでも除去は水洗のみで可能であった。水に対する濡れ性は蓮の葉並みであり、濡れ角度は155度であった。

【0041】

実施例5

親水性ではあるが水酸基を含む割合が少ないアルミ板の場合、表面を電解エッチングして表面に0.5乃至0.8ミクロン程度凸凹を形成する。

【0042】

なおこの方法以外にフッ酸を用いた化学エッチング法や真空中でのプラズマによるスパッタリング法、サンドペーパーによるラッピング法などが利用できる。また金属ならすべて同じように使用可能であるが、材質が、アクリル樹脂やポリカーボネート樹脂等のプラスチックの場合には、表面を荒した後、200W、10分程度プラズマ処理して表面を酸化し親水性とすることで、同様の技術を用いることが可能となる。

【0043】

次に、クロロシリル基を複数個含む物質（例えば、 SiCl_4 、または SiHCl_3 、 SiH_2Cl_2 、 $\text{Cl}-(\text{SiCl}_2\text{O})_n-\text{SiCl}_3$ （ n は整数）、特に、 SiCl_4 を用いれば、分子が小さく水酸基に対する活性も大きいので、アルミ板表面を均一に親水化する効果大きい）を混ぜた非水系溶媒、例えばクロロホルム溶媒に1重量パーセント溶解した溶液に30分間程度浸漬すると、アルミ板表面には親水性のOH基が多少とも存在するので表面で脱塩酸反応が生じクロロシリル基を複数個含む物質のクロロシラン単分子膜が形成される。

【0044】

例えば、クロロシリル基を複数個含む物質として SiCl_4 を用いれば、アルミ板表面には少量の親水性のOH基が露出されているので、表面で脱塩酸反応が生じ $\text{Cl}_3\text{SiO}-$ や $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{O}-)_2$ の様に分子が $-\text{SiO}-$ 結合を介して表面に固定される。

【0045】

その後、非水系の溶媒例えばクロロホルムで洗浄して、さらに水で洗浄すると、アルミ板と反応していない SiCl_4 分子は除去され、アルミ板表面に $(\text{OH})_3\text{SiO}-$ や $(\text{OH})_2\text{Si}(\text{O}-)_2$ 等のシロキサン単分子膜が得られる。

【0046】

なお、このときできた単分子膜はアルミ板とは $-\text{SiO}-$ の化学結合を介して

完全に結合されているので剥がれることが全く無い。また、得られた単分子膜は表面に SiOH (シラノール) 結合を数多く持つ。当初の水酸基のおよそ3倍程度の数が生成される。

【0047】

そこでさらに、フッ化炭素基及びクロロシラン基を含む物質を混ぜた非水系の溶媒、例えば、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ を用い、1%程度の濃度で溶かした80% *n*-ヘキサデカン、12%四塩化炭素、8%クロロホルム溶液を調整し、前記表面に SiOH 結合を数多く持つ単分子膜の形成されたアルミ板を1時間程度浸漬すると、アルミ板表面に $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{O}-)_3$ の結合が生成され、フッ素を含む単分子膜4が下層のシロキサン単分子膜と化学結合した状態でアルミ板表面全面に亘りおよそ15オングストロームの膜厚で形成できた。なお、単分子膜は剥離試験を行なっても全く剥離することがなかった。また、水に対する濡れ角度は約155度であった。

【0048】

さらにまた、上記実施例では、フッ化炭素系界面活性剤として $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ を用いたが、フッ化炭素系界面活性剤として上記のもの以外にも $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_{15}\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_{15}\text{SiCl}_3$ 、 $\text{F}(\text{CF}_2)_4(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_9\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_{15}\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ 等が利用できる。

【0049】

なお、第4の実施例において、アルミ板の代わりにガラス板を用い、フッ化炭素基及びクロロシラン基を含む物質を化学吸着する際、防曇効果を付与するため親水性のままで残したい面(例えば内面)に有機溶媒不溶性の親水性被膜(例えば、ポバールやプルランの水溶液を塗布し数ミクロン厚さのとする)を形成しておくことで、吸着終了後前記親水性被膜を水洗除去して、表面が撥水撥油防汚性単分子膜で、内面が親水性の水酸基を有する単分子膜(シロキサン膜)の透光ガラスが得られた。このガラスで防曇効果を確かめたが、親水性のままで残したガラス面は、水に対してきわめて濡れ易く全く曇ることがなかった。

【0050】

また、吸着用試薬の分子の長さを変えたもの2種を混合して（例えば、 $F(CF_2)_8(CH_2)_2Si(CH_3)_2(CH_2)_9SiCl_3$ と、 $F(CF_2)_8(CH_2)_2Si(CH_3)_2(CH_2)_6SiCl_3$ 、あるいは、 $CF_3(CF_2)_7(CH_2)_2SiCl_3$ と、 $CF_3(CF_2)_5(CH_2)_2SiCl_3$ の組合せで、組成を3:1～1:3とする）吸着すれば、部材表面を分子レベルで凸凹にする事が可能であり、撥水撥油性がさらに良くなる。

【0051】

【発明の効果】

以上説明した通り、本願の発明の方法を用いれば、AlやCu、ステンレスの様な金属や金属酸化物のセラミクスあるいはガラスやプラスチック基板にも、撥水撥油性膜の優れたフロロカーボン系単分子膜を基板と化学結合した状態で高密度にピンホール無く形成できる。従って、耐久性が極めて高く撥水撥油性の優れた高性能フロロカーボン系被膜を提供できる効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の撥水撥油性被膜の製造工程を説明するための工程断面概念図である。

【図2】本発明の撥水撥油性被膜の製造工程を説明するための工程断面概念図である。

【図3】本発明の撥水撥油性被膜上に水滴を滴下した場合の断面概念図である。

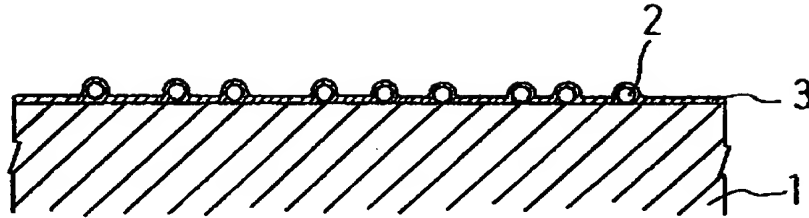
【図4】図2におけるA部分を分子レベルまで拡大した撥水撥油性被膜断面概念図である。

【図5】本発明の単分子膜状撥水撥油性被膜の製造工程を説明するために分子レベルまで拡大した撥水撥油性被膜の断面概念図である。

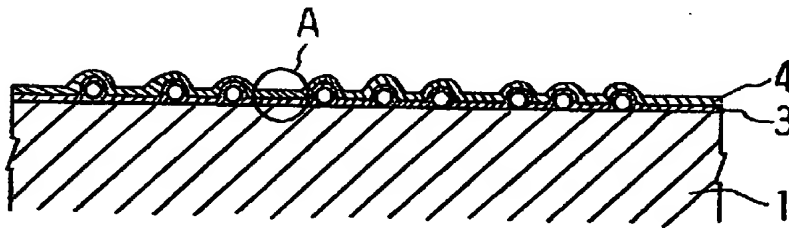
【符号の説明】 1…基体、 2…微粒子、 3…シリケートガラス膜、
4…撥水撥油性膜（単分子膜） 5…水滴。

【書類名】 図面

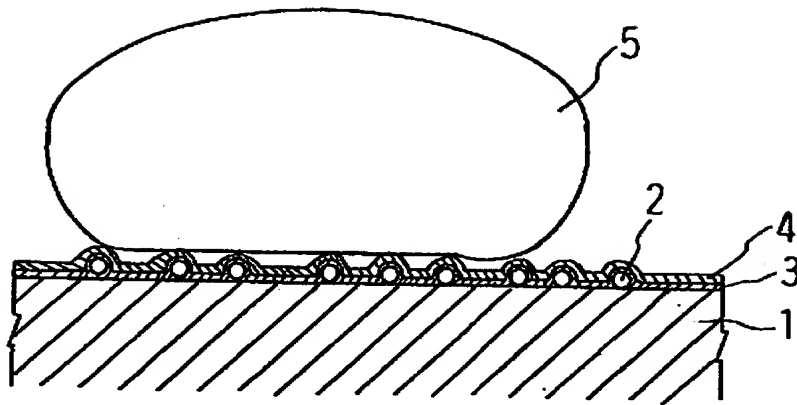
【図1】



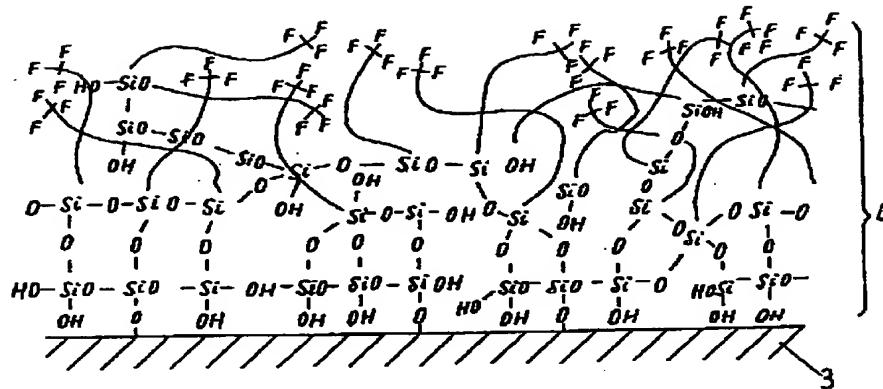
【図2】



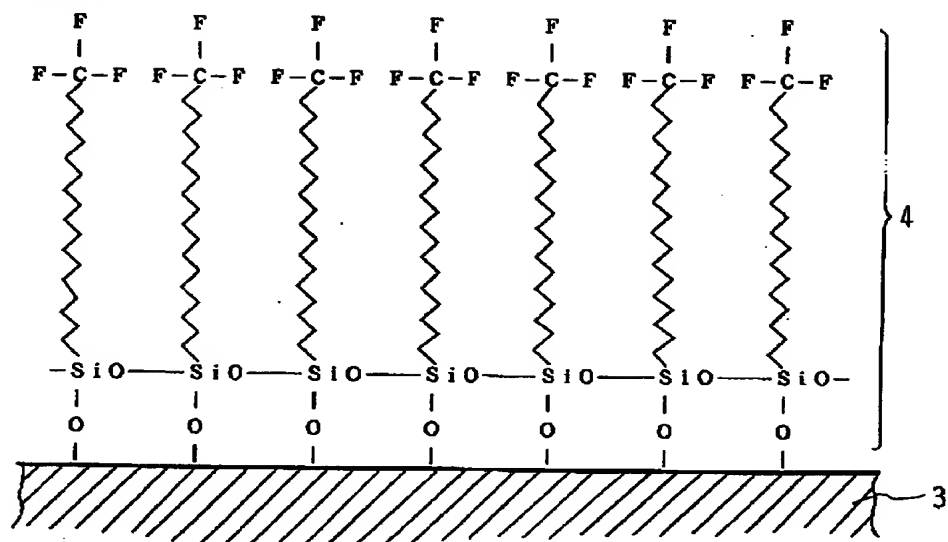
【図3】



【図4】



【図5】



【書類名】 要約書

【要約】

【目的】 基材表面を粗面化するか、または基材表面に微粒子及びシリケートガラスが混合された凸凹を有する層を設け、この上にフロロカーボン基およびシロキサン基を含むポリマー層をシロキサン結合によって化学結合し、撥水撥油性の高い単分子膜コーティング物体を提供する。

【構成】 基材表面にサブミクロン～ミクロンオーダーの粗面化処理を行い、この上に、例えば $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_{15}\text{SiCl}_3$ などのフッ素系界面活性剤を非水系の溶媒とともに薄く塗布し、過剰の界面活性剤を除去することにより、基材側がシロキサン結合によって化学結合し、表面側にフッ素が存在する撥水撥油性の優れた被膜を得る。

【選択図】 図4

【書類名】 職権訂正データ
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】 100095555

【住所又は居所】 大阪府大阪市北区西天満4丁目9番2号 西天満ビル210号室 池内・佐藤特許事務所

【氏名又は名称】 池内 寛幸

【代理人】 申請人

【識別番号】 100076576

【住所又は居所】 大阪府大阪市北区西天満4丁目9番2号 西天満ビル210号室 池内・佐藤特許事務所

【氏名又は名称】 佐藤 公博

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 平成03年特許願第024023号

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005821]

1. 変更年月日	1990年 8月28日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府門真市大字門真1006番地
氏 名	松下電器産業株式会社